



(11) (A) No **1 222 543**

(45) ÉMIS: 870602

(52) CLASSE 319-83

(51) INT. CL. H01M 4/40⁴

(19) (CA) **BREVET CANADIEN** (12)

(54) Anodes denses d'alliages de lithium pour batteries
tout solide

(72) Bélanger, André;
Robitaille, Michel,
Canada

(73) Concedé: Hydro-Québec
Canada

(21) DEMANDE No 451,783

(22) DÉPOSÉE: 840411

REVENDEICATIONS 52

Canada

451,783

ABREGE DESCRIPTIF

La divulgation décrit une anode constituée d'un feuilard métallique mince à l'état déchargé qui se transforme en alliage métallique dense de métal alcalin lorsque soumis à la première recharge. La divulgation décrit aussi un accumulateur électrochimique à l'état déchargé. Ce dernier comprend une anode constituée d'un feuilard métallique mince, notamment en aluminium, magnésium ou étain, un électrolyte, par exemple un électrolyte polymère, ainsi qu'une cathode à base d'oxyde, de sulfure ou d'halogénure, élaborée dans son état déchargé et constituant une source de métal alcalin, de préférence le lithium. La cathode doit pouvoir libérer le métal alcalin sous l'effet d'une charge de telle sorte que ce dernier est introduit dans le feuilard métallique pour former un alliage du métal alcalin et d'au moins une partie du métal constituant le feuilard métallique. Pour obtenir l'accumulateur à l'état chargé il suffit d'appliquer une recharge pendant un certain temps alors que l'anode se transforme en un alliage. Propriétés sensiblement améliorées au cyclage.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Anode dense pour usage dans une batterie tout solide constituée d'un feuilard métallique compact allié avec un métal alcalin, caractérisée par une rechargeabilité s'étendant sur au moins 20 cycles et dont l'épaisseur varie entre 5μ et 100μ .

2. Anode dense selon la revendication 1, caractérisée en ce que le feuilard métallique est choisi parmi l'aluminium, le magnésium et l'étain.

3. Anode dense selon la revendication 2, caractérisée en ce que le feuilard métallique est allié avec le lithium.

4. Anode dense selon la revendication 3, caractérisée en ce que le feuilard métallique est en aluminium.

5. Anode dense selon la revendication 3, caractérisée en ce que le feuilard métallique est en étain.

6. Anode dense selon la revendication 3, caractérisée en ce que le feuilard métallique est en magnésium.

7. Anode dense selon la revendication 1, caractérisée en ce que le feuilard métallique est monté sur un collecteur.

8. Anode dense selon la revendication 7, caractérisée en ce que le collecteur est un feuilard mince conducteur, inerte par rapport à l'alliage.

9. Anode dense selon la revendication 8, caractérisée en ce que le collecteur est constitué d'un feuillard de cuivre.

10. Anode dense selon la revendication 8, caractérisée en ce que le collecteur est constitué d'un feuillard de plastique métallisé.

11. Anode dense selon la revendication 8, caractérisée en ce que le collecteur est constitué d'un grillage en métal.

12. Anode dense selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal alcalin comble les interstices présentes dans le feuillard métallique avant que la formation d'alliage ne soit effectuée.

13. Anode dense selon la revendication 4, caractérisée en ce que le feuillard d'aluminium allié renferme 30 à 40% at. lithium.

14. Anode dense selon la revendication 5, caractérisée en ce que le feuillard d'étain renferme 0 à 76% at. lithium.

15. Anode dense selon la revendication 6, caractérisée en ce que le feuillard de magnésium renferme 50 à 80% at. lithium.

16. Accumulateur électrochimique à l'état déchargé caractérisé en ce qu'il comprend une anode constituée par un feuillard métallique mince, un électrolyte, ainsi qu'une cathode à base d'oxyde, de sulfure ou d'halogénure élaborée dans son état déchargé et constituant une source de métal

alcalin, ladite cathode étant capable de libérer de façon réversible au moins une partie du métal alcalin sous l'effet d'une recharge, de sorte que le métal alcalin est introduit dans le feuillard métallique pour former un alliage du métal alcalin et d'au moins une partie du métal constituant le feuillard métallique.

17. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que le feuillard métallique est constitué d'un feuillard d'un métal choisi parmi l'aluminium, le magnésium et l'étain.

18. Accumulateur selon la revendication 17, caractérisé en ce que le métal alcalin est le lithium.

19. Accumulateur selon la revendication 18, caractérisé en ce que le feuillard métallique est constitué d'aluminium.

20. Accumulateur selon la revendication 18, caractérisé en ce que le feuillard métallique est constitué de magnésium.

21. Accumulateur selon la revendication 18, caractérisé en ce que le feuillard métallique est constitué d'étain.

22. Accumulateur selon la revendication 19, caractérisé en ce que la capacité de la cathode, exprimée en Coulombs est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage du feuillard d'aluminium et de lithium renfermant au moins 30% at. lithium.

23. Accumulateur selon la revendication 22, caractérisé en ce que ladite capacité de la cathode est choisie de façon à ce que lors de la recharge, on obtienne un alliage d'aluminium et de lithium renfermant entre environ 30 et 40% at. lithium.

24. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'électrolyte est un électrolyte polymère.

25. Accumulateur selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'électrolyte polymère est à base de polyéther.

26. Accumulateur selon la revendication 25, caractérisé en ce que le polyéther est associé à un sel de lithium.

27. Accumulateur selon la revendication 26, caractérisé en ce que l'électrolyte polymère comprend du polyoxyéthylène associé à du LiClO_4 .

28. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que la cathode est choisie parmi le Li_xTiS_2 et le Li_xMoO_2 , où $0 < x < 2$, et le $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$, où $0 < x < 8$.

29. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'anode est constituée d'un feuillard d'aluminium, d'étain ou de magnésium, dont l'épaisseur varie entre environ 3 μ et 50 μ , l'électrolyte comprend un film mince de polyoxyéthylène et de LiClO_4 dont l'épaisseur se situe à une valeur entre 25 μ et 150 μ , et la cathode est une électrode composite de LiTiS_2 dont l'épaisseur varie entre environ 25 μ et 100 μ .

30. Accumulateur selon la revendication 19, caractérisé en ce que le feuillard métallique comprend un colaminage partiel du métal alcalin sur le feuillard métallique.

31. Accumulateur selon la revendication 19, caractérisé en ce que le feuillard métallique comprend une couche de lithium déposée par évaporation.

32. Accumulateur selon la revendication ¹⁶2, caractérisé en ce que le composé constitutif de la cathode est saturé en métal alcalin.

33. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que la cathode est à base de Li_xTiS_2 , où $x > 1$, ou Li_xMoO_2 où $x > 1$ et $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ où $x > 8$.

34. Accumulateur selon la revendication 21, caractérisé en ce que la capacité de la cathode, exprimée en Coulombs, est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage dont le domaine de fonctionnement se situe entre 0 et 3,2 Li/at. Sn (0 à 76% at. Li).

35. Accumulateur selon la revendication 20, caractérisé en ce que la capacité de la cathode, exprimée en Coulombs, est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage dont le domaine de fonctionnement se situe du 1^{er} au 4^e lithium (50 à 80% at. Li).

36. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que le feuillard métallique est monté sur un collecteur.

37. Accumulateur selon la revendication 36, caractérisé en ce que le collecteur est un feuillard mince conducteur, inerte par rapport à l'alliage.

38. Accumulateur selon la revendication 37, caractérisé en ce que le collecteur est constitué d'un feuillard de cuivre.

39. Accumulateur selon la revendication 37, caractérisé en ce que le collecteur est constitué d'un feuillard de plastique métallisé.

40. Accumulateur selon la revendication 39, caractérisé en ce que le collecteur est constitué d'un grillage en métal.

41. Accumulateur selon la revendication 16, caractérisé en ce que le feuillard métallique est poreux de façon à ce que le métal alcalin libéré par la cathode comble les interstices définissant la porosité du feuillard métallique.

42. Méthode de préparation d'accumulateur électrochimique à l'état chargé comportant une anode dense constituée d'un feuillard métallique compact allié avec un métal alcalin, caractérisée en ce que l'on prépare une cellule électrolytique constituée d'un feuillard métallique mince destiné à former l'anode dense, d'un électrolyte et d'une cathode à base d'oxyde, de sulfure ou d'halogénure élaborée dans son état déchargé et constituant une source de métal alcalin, et l'on introduit ensuite du métal alcalin dans le feuillard métallique jusqu'à ce que l'on obtienne un alliage du feuillard métallique dont la concentration en métal alcalin permet une rechargeabilité de l'accumulateur s'étendant sur au moins 20 cycles.

43. Méthode selon la revendication 42, caractérisée en ce que le feuillard métallique est choisi parmi l'aluminium, le magnésium et l'étain.

44. Méthode selon la revendication 43, caractérisée en ce que le métal alcalin est du lithium.

45. Méthode selon la revendication 44, caractérisée en ce que le feuillard métallique est en aluminium.

46. Méthode selon la revendication 44, caractérisée en ce que le feuillard métallique est en magnésium.

47. Méthode selon la revendication 44, caractérisée en ce que le feuillard métallique est en étain.

48. Méthode selon la revendication 42, caractérisée en ce que la première recharge s'effectue à une intensité de courant choisie de manière à assurer une synthèse uniforme de l'alliage constituant l'anode.

49. Méthode selon la revendication 45, caractérisée en ce que la capacité de la cathode exprimée en Coulombs est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage du feuillard d'aluminium et de lithium renfermant au moins 30% at. lithium.

50. Méthode selon la revendication 49, caractérisée en ce que ladite capacité de la cathode est choisie de façon à ce que lors de la recharge, on obtienne un alliage d'aluminium et de lithium renfermant entre environ 30 et 40% at. lithium.

1222543

51. Méthode selon la revendication 46, caractérisée en ce que la capacité de la cathode, exprimée en Coulombs, est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage dont le domaine de fonctionnement se situe du 1^{er} au 4^e lithium (50 à 80% at. Li).

52. Méthode selon la revendication 47, caractérisée en ce que la capacité de la cathode, exprimée en Coulombs est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage dont le domaine de fonctionnement se situe entre 0 et 3,2 Li/at. Sn (0 à 76% at. Li).

20

*

L'invention concerne des anodes denses d'alliages de métaux alcalins, notamment de lithium pour accumulateur de préférence tout solide. Plus précisément, l'invention concerne des accumulateurs électrochimiques à l'état déchargé ou partiellement déchargé ainsi qu'une méthode de préparation d'accumulateur électrochimique à l'état chargé comportant une anode dense d'alliage de métal alcalin, notamment de lithium.

10 Le développement d'accumulateurs au lithium fonctionnant à basse température est tributaire de la conception d'anodes de lithium suffisamment stables et réversibles. Qu'il s'agisse de milieux organiques (LiClO_4 dans le carbonate de propylène) ou d'électrolytes solides (Li_3N ou complexes polyéther-sel de lithium), l'électrode de lithium représente la constituante de l'accumulateur qui faillit le plus souvent à la tâche à cause de la passivation de l'électrode et la formation de dendrites de surface. Ce phénomène limite sérieusement la vie utile de l'accumulateur.

20 La passivation est due essentiellement à un problème d'instabilité thermodynamique du lithium par rapport à certains groupements fonctionnels comme C-O, C=O, C-OH, etc... qui provoque des réactions de corrosion avec accumulation des produits de réaction dans l'interface. Ces produits empêchent la déposition dense et uniforme du lithium. Les dendrites apparaissent à la recharge lorsqu'un nombre de paramètres expérimentaux concourent à leur formation: basse température, courants de recharge élevés, surface passivée et rugueuse, présences d'aspérités, etc...

30 L'usage d'alliages de lithium dont l'activité chimique est plus faible que le lithium, permet d'éliminer la plupart des problèmes liés à la croissance dendritique. La

*

plupart des alliages d'intérêt électrochimiques (LiAl 50% at.) sont disponibles en poudre car ils sont fragiles et cassants. On peut ainsi en préparer des films minces de matériaux composites bien adaptés aux accumulateurs à électrolytes polymères, tel qu'il est décrit dans les demandes de brevet français, Nos 78.32976, 78.32977 et 78.32978, au nom de Michel Armand et Michel Duclot, maintenant publiées sous les Nos 2442512, 2442514 et 2442513, ainsi que la demande de brevet canadien No 406.358 déposée le 30 juin 1982 au nom d'Hydro Québec.

- 10 Certains alliages comme l'alliage de lithium et d'aluminium renfermant 90% at. lithium sont suffisamment ductiles pour être laminés en films minces, mais ils sont inacceptables car d'une part leur potentiel chimique est si près du lithium qu'ils n'empêchent pas la croissance dendritique, et d'autre part, à cette composition, des phases irréversibles sont formées en cours de cyclage et nuisent sérieusement au transport du lithium. Souvent, à des températures supérieures à 80°C, les anodes composites utilisées pour augmenter la surface réelle de l'électrode vieillissent prématurément en cours de cyclage.
- 20 Ce phénomène peut s'expliquer par une réaction généralisée de l'alliage de lithium sur l'électrolyte. Pour réduire la vitesse de réaction on doit imaginer l'alliage ne contactant l'électrolyte que par un plan. Ceci implique l'usage d'alliages minces, compacts et uniformes de lithium. La caractéristique de minceur du film d'alliage est imposée par le fait qu'à des températures voisines ou inférieures à 100°C le coefficient de diffusion du métal alcalin dans l'alliage considéré est souvent de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ou inférieur. Aussi pour utiliser toute la
- 30 capacité des anodes denses il est essentiel de faire appel à des alliages minces. Malheureusement, ces alliages ne sont pas disponibles commercialement.

1222543

Afin de surmonter les difficultés et les désavantages mentionnés ci-dessus, nous avons mis au point une anode dense constituée d'un feuilard métallique compact allié avec un métal alcalin, caractérisée par une rechargeabilité s'étendant sur au moins 20 cycles et dont l'épaisseur varie entre environ 5 μ et 100 μ .

10 Nous avons aussi mis au point un accumulateur électrochimique à l'état déchargé qui comprend une anode constituée par un feuilard métallique mince, un électrolyte ainsi qu'une cathode à base d'oxyde, de sulfure ou d'halogénure élaborée dans son état déchargé et constituant une source de métal alcalin. La cathode doit libérer au moins une partie du métal alcalin sous l'effet d'une recharge, de telle sorte que le métal alcalin est introduit dans le feuilard métallique pour former l'alliage métallique compact de métal alcalin, constituant l'anode dense dont il est question ci-haut.

20 Le feuilard métallique est de préférence constitué d'un feuilard d'un métal choisi parmi l'aluminium, le magnésium et l'étain. Quant au métal alcalin, on utilise de préférence le lithium.

Selon une réalisation préférée de l'invention, lorsque l'on utilise un feuilard d'aluminium et que le métal alcalin est le lithium, la capacité de la cathode exprimée en Coulombs est choisie de façon à ce que lors de la recharge effectuée à une intensité de courant convenable, on obtienne un alliage du feuilard d'aluminium et du lithium renfermant au moins 30% at. lithium, de préférence entre environ 30 et 40% at. lithium.

30 Quant à l'électrolyte, on choisira de préférence un électrolyte polymère, par exemple à base de polyéther, de préférence associé à un sel de lithium, par exemple le LiClO_4 .

En ce qui regarde la cathode, la nature de cette dernière peut varier à la condition que le métal alcalin, notamment le lithium puisse s'en libérer d'une façon réversible pour s'allier au métal du feuillard métallique. De préférence, on choisit la cathode parmi le Li_xTiS_2 , et le Li_xMoO_2 , où $0 < x < 2$, et $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ où $0 < x < 8$.

On préfère que l'anode soit constituée d'un feuillard d'aluminium, d'étain ou de magnésium dont l'épaisseur varie entre environ 3 μ et environ 50 μ , que l'électrolyte comprenne un film mince de polyoxyéthylène et de LiClO_4 dont l'épaisseur se situe à une valeur entre 25 μ et 150 μ , et que la cathode soit constituée d'une électrode composite de LiTiS_2 dont l'épaisseur varie entre environ 25 μ et 100 μ .

Dans certains cas, il serait intéressant de surdimensionner légèrement l'électrode négative par rapport à la positive afin d'augmenter le nombre de cycles profonds qu'un accumulateur peut subir durant sa vie active. Pour ce faire, au lieu d'utiliser un feuillard métallique constitué de métal pur, on pourrait utiliser un colaminage partiel du métal alcalin sur le feuillard métallique. Par exemple, on pourra utiliser un colaminage d'aluminium et de lithium, d'étain et de lithium, de magnésium et lithium, etc... Le colaminage partiel peut aussi s'avérer très utile dans les cas où une certaine portion du lithium, récupérée de la cathode, ne soit pas totalement réversible dans l'alliage de lithium comme c'est le cas pour le magnésium. Bien sûr, toute autre technique permettant de déposer une quantité équivalente de lithium sur le feuillard métallique pourrait s'avérer tout à fait acceptable, notamment la déposition par voie gazeuse. Dans le même but, on peut aussi utiliser une cathode dont le composé constitutif est sursaturé en métal alcalin.

Par exemple, la cathode peut être à base de Li_xTiS_2 , où $x > 1$, la partie excédant $x = 1$ constituant la partie du lithium qui se piège dans l'alliage, c'est-à-dire qui devient irréversible. Par la suite, l'accumulateur est cyclé réversiblement entre Li_1TiS_2 et TiS_2 .

Dans le cas où le feuillard métallique est en étain, le domaine de réversibilité du lithium se situera normalement entre environ 0 et 3,2 Li/at. Sn (0 à 76% at. Li) et pour le magnésium ce même domaine s'étendra du 1^{er} au 4^e lithium environ, (50-80% at. Li).

L'invention a aussi trait à une méthode de préparation d'accumulateur électrochimique à l'état chargé comportant une anode dense constituée d'un feuillard métallique compact allié avec un métal alcalin, caractérisée en ce que l'on prépare une cellule électrolytique constituée d'un feuillard métallique mince destiné à former l'anode dense, d'un électrolyte et d'une cathode à base d'oxyde, de sulfure ou d'halogénure élaborée dans son état déchargé et constituant une source de métal alcalin, et l'on introduit ensuite du métal alcalin dans le feuillard métallique jusqu'à ce que l'on obtienne un alliage du feuillard métallique dont la concentration en métal alcalin permet une rechargeabilité de l'accumulateur s'étendant sur au moins 20 cycles.

Pour rendre l'accumulateur fonctionnel, la première recharge s'effectuera à une intensité de courant choisie de manière à assurer une synthèse uniforme de l'alliage constituant l'anode. Cette recharge initiale prendra habituellement entre environ 2 et 20 heures.

Selon une réalisation préférée de l'invention, le feuillard métallique, qu'il soit constitué d'aluminium, de

magnésium ou d'étain, est monté sur un collecteur, lequel peut être un feuillard mince conducteur, inerte par rapport à l'alliage, par exemple, en cuivre, un plastique métallisé ou un grillage en métal, le tout dans le but d'assurer une bonne uniformité dans la distribution du potentiel.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, le feuillard métallique pourra contenir un certain degré de porosité de sorte à compenser l'augmentation de volume qui survient lors de la formation de l'alliage. En pratique, le
 10 métal alcalin libéré par la cathode comble les interstices définissant la porosité du feuillard métallique.

Dans les dessins qui illustrent l'invention:

la FIGURE 1 illustre un montage comportant un feuillard d'aluminium et une électrode auxiliaire servant de source de lithium permettant d'obtenir une anode dense selon l'invention;

la FIGURE 2 est un graphique illustrant le rythme de décroissance de l'utilisation de différents alliages LiAl au cours du cyclage en fonction de leur teneur en lithium;

20 la FIGURE 3 est un graphique montrant les courbes de décharge obtenues sur un montage LiAl/MoO₂ à 100°C à différentes densités de courant;

la FIGURE 4 est un graphique décrivant le premier cycle dans le cas de deux électrodes à base de magnésium et de lithium, la première étant cyclée entre Li₁Mg et Li₂Mg et la deuxième entre Li₁Mg et Li₃Mg;

la FIGURE 5 est un graphique décrivant le comportement d'un alliage de lithium et d'étain formé in situ contenant 1,0 partie de lithium (Li_{1,0}Mg);

30 la FIGURE 6 est un graphique décrivant le compor-

C

tement d'un alliage de lithium et d'étain formé in situ contenant 1,65 parties de lithium ($\text{Li}_{1,65}\text{Mg}$); et

la FIGURE 7 est un graphique décrivant le comportement d'un alliage de lithium et d'étain formé in situ contenant 3,2 parties de lithium ($\text{Li}_{3,2}\text{Mg}$).

Pour étudier les propriétés de cyclage des anodes denses selon l'invention, on a réalisé un montage expérimental qui reproduit les conditions réelles de formation de l'alliage telles qu'on les retrouverait dans un accumulateur élaboré à l'état déchargé.

10

Ce montage comporte une électrode auxiliaire 1 servant de source de lithium tel qu'illustré sur la Figure 1. Le montage comprend aussi les éléments suivants: une électrode de référence au lithium 3, un boîtier de cellule en nitrure de bore 5, et un piston-collecteur de courant 7. De plus, les parties constitutantes de la cellule comprennent deux électrolytes 9a, 9b d'épaisseurs équivalentes soit 150 μ , en POE- LiClO_4 , un feuillard d'aluminium pressé sur grillage d'acier inoxydable 11 muni d'un fil de connexion de courant 15 ainsi qu'une cathode composite MoO_2 -POE-noir 13.

20

Dans ce montage, on utilise d'abord la cellule de gauche: Li métal/électrolyte/Al, pour injecter une quantité donnée de lithium dans le feuillard d'aluminium ce qui simule du côté anodique ce qui se passe lors de la charge initiale de l'accumulateur conçu à l'état déchargé. Une fois l'alliage LiAl synthétisé, on connecte la pile LiAl/électrolyte/cathode pour suivre l'évolution de l'électrode de LiAl en cours de cyclage. D'autres façons de synthétiser l'alliage dense auraient pu être envisagées comme par exemple le colaminage d'un film mince de lithium sur un feuillard d'aluminium dans

30

des proportions qui permettent d'atteindre l'alliage voulu avec inter-diffusion des deux éléments l'un dans l'autre. Cependant, afin d'obtenir une anode dense dont les caractéristiques sont rapprochées le plus possible de celles que l'on pourrait retrouver dans un accumulateur au lithium à l'état déchargé, l'usage du montage illustré à la Figure 1 s'est révélé plus approprié. Un des avantages de ce montage réside également dans le fait qu'il permet de revenir au besoin à la pile de gauche pour augmenter progressivement la quantité de lithium du feuillard d'Al. On a ainsi le loisir de comparer les réversibilités de plusieurs compositions de LiAl dense et d'identifier celle qui possède les meilleurs performances en pile. Bien entendu, on pourrait élaborer un montage similaire et/ou équivalent en remplaçant l'aluminium par des feuillets de magnésium ou d'étain.

Des tests de cyclage furent effectués dans le cas de l'alliage LiAl et les résultats expérimentaux sont donnés à la Figure 2. Cette figure montre le comportement au cyclage d'un feuillard d'aluminium chargé à 30, 40, 50 et 54% at. de Li. En particulier, le comportement à 30% at. Li est très significatif. Dans ce cas précis, l'utilisation du lithium de l'électrode chute à un rythme inférieur à 0,1 coulomb/cycle, comme l'indique la ligne pointillée sur la Figure 2 obtenue sur un montage identique qu'on a cyclé également à 30% at. pour plus de 20 cycles. Cette décroissance est faible par rapport à une électrode composite faite de 40% VOL de LiAl (50% at. Li) + 20% VOL de noir + 40% POE dont l'utilisation chute à un rythme supérieur à 1 coulomb/cycle.

L'alliage dense ainsi préparé à 30% at. lithium a des caractéristiques énergétiques qui se comparent avantageusement au LiAl-noir-POE. Ainsi, en ne tenant compte que des matériaux actifs, on obtient les données suivantes pour un pile anode/TiS₂.

1222543

	Energie massique (Wh kg ⁻¹)	Energie volumique (Wh l ⁻¹)
LiAl dense	236	644
LiAl composite	232	451
Li métallique	545	1121

La composition de l'alliage revêt une importance certaine. Ainsi, dans le cas du LiAl, un alliage contenant moins de 30% at. Li offrirait une densité d'énergie insuffisante, inférieure à 200 Wh kg⁻¹. De même pour des contenus supérieurs à 40% at. Li le taux de décroissance de l'utilisation au cyclage augmente sérieusement atteignant 0,6 coulomb/cycle au voisinage de 50% at. de lithium dans l'aluminium. Cet exemple montre donc l'importance de choisir très précisément, la composition de l'alliage pour en optimiser les performances.

D'un point de vue pratique, l'accumulateur sera construit à l'état déchargé et aux fins de démonstration, nous avons réalisé le montage suivant:

- cathode: LiTiS₂ (43% VOL LiTiS₂ - 17% VOL graphite - 40% VOL POE) - surface 3,8 cm² - épaisseur 75 μ;
- électrolyte: POE-LiClO₄-150 μ;
- anode: feuillard d'aluminium embouti sur un grillage d'acier inoxydable 400 mesh, épaisseur 16 μ, surface 3,8 cm².

Les essais furent effectués à 100°C. La pile a été cyclée à un courant de charge égal à 50 μAcm⁻² en recharge et de 125 μAcm⁻² en décharge.

Lors de la première charge, 28 des 30 Coulombs ont été retirés du LiTiS_2 (cathode) pour former l'alliage du côté de l'anode. Par la suite, au cours du cyclage, plus de 22 Coulombs ont été cyclés de façon réversible sur plus de 30 cycles, ce qui représente une performance équivalente aux essais réalisés à l'aide du montage de la Figure 1.

Cet essai confirme donc que le montage expérimental simulant la construction à l'état déchargé et illustré à la Figure 1 est tout à fait valable.

10 Lorsque réalisée à l'état déchargé, la pile a un "shelf-life" accru puisque son potentiel à circuit-ouvert est généralement inférieur à 0,5 volt.

La manipulation du LiTiS_2 exige également des environnements moins exigeants que pour manipuler les alliages LiAl . On peut procéder au montage dans l'air sec plutôt que dans l'argon ou l'hélium. Autre avantage: la synthèse in situ de l'alliage LiAl minimise également les risques de dégradation et de passivation de l'interface négative au cours des diverses manipulations exécutées lors de l'assemblage.

20 L'excellente performance au cyclage de l'alliage LiAl à 30% lithium tient au fait qu'à cette concentration, le réseau original se conserve à peu près intact sans profonde pulvérisation du milieu, ce qui aurait pour effet d'accélérer la dégradation de l'interface et d'augmenter la résistivité de l'électrode négative par la multiplication des contacts entre différents grains.

La Figure 2 présente un graphique décrivant le rythme de décroissance de l'utilisation de différents alliages LiAl au cours du cyclage en fonction de leur teneur en lithium. On y voit l'excellent comportement de l'alliage compact de LiAl à 30% at. caractérisé par une utilisation qui se stabi-

lise après 4 ou 5 cycles comparé à des rythmes plus élevés à 41%, 50% et 54%.

De la même manière, la Figure 3 montre les courbes de décharge obtenues sur un montage LiAl/MoO_2 à 100°C à différentes densités de courant. Les performances de l'électrode LiAl dense sont plus qu'intéressantes à 100°C où l'on obtient >55% d'utilisation de l'anode à $1,5 \text{ mAcm}^{-2}$ à la décharge.

Par comparaison, une électrode LiAl -composite dans les mêmes conditions expérimentales donne une utilisation de 30% à 10 $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ pour une composition de LiAl (50% at. Li) 35 VOL % + 20 VOL % de noir d'acétylène + 45 VOL % de POE.

Des essais ont également été réalisés sur des feuillards métalliques de magnésium et d'étain.

Le fait que le premier lithium s'alliant au magnésium ne soit pas réversible exclut la possibilité d'envisager un montage en mode déchargé comme pour l'aluminium. On devra compenser cette perte par une astuce expérimentale telle la déposition (évaporation ou colaminage) d'une quantité correspondante de lithium sur l'anode ou une sursaturation du 20 composé cathodique inséré de lithium (Li_xTiS_2 avec $x \approx 1,3$). Selon le montage de la Figure 1, on a réalisé un accumulateur utilisant un alliage dense de lithium et de magnésium. Le feuillard de magnésium d'une épaisseur de 5μ (3,4 mg) a été embouti sur un grillage d'acier inoxydable. L'électrolyte est constitué d'une membrane de POE-LiClO_4 150μ alors que la cathode est une électrode composite MoO_2 -noir-POE dont l'épaisseur est de 90μ .

A partir de l'électrode auxiliaire de lithium 1, on a transformé le feuillard de magnésium en un alliage dense 30 de composition Li_3Mg . La quantité de Coulombs requise a été de 40,5.

A plusieurs reprises plus de 25 Coulombs ont été cyclés réversiblement, ce qui correspond au cyclage entre LiMg et Li_3Mg , le premier lithium étant irréversible.

La Figure 4 illustre dans un montage équivalent à celui que l'on vient de décrire, le comportement au cyclage de deux compositions du système LiMg, soit Li_2Mg et Li_3Mg . Une bonne réversibilité est obtenue entre le 1^{er} et le 3^e lithium (entre 50 et 75% at. de lithium dans le magnésium). Ceci confirme l'intérêt des alliages denses dans le cas du
10 magnésium.

Les Figures 5, 6 et 7 illustrent le comportement d'alliages LiSn formés in situ correspondant respectivement à 1 Sn, 1,65 Sn et 3,2 Sn et obtenus à l'aide du même montage ci-haut utilisé pour le magnésium. A chaque concentration un cyclage d'une dizaine de Coulombs a été réalisé et ces trois essais mettent en évidence la très bonne réversibilité des diverses phases du système Li-Sn. En particulier, pour la phase Li_1Sn plus de vingt cycles ont été réalisés en montrant
20 une utilisation stabilisée de plus de 70% de la teneur en lithium.

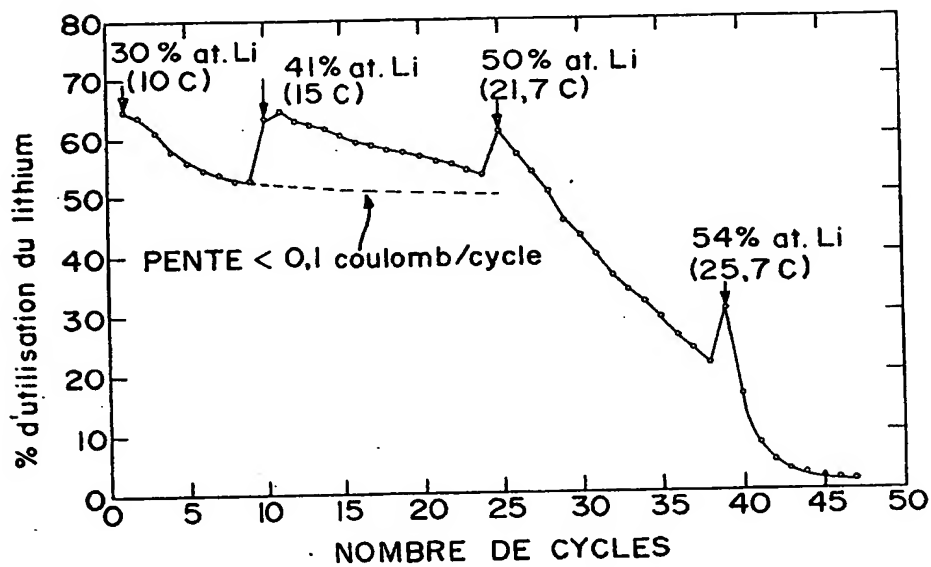
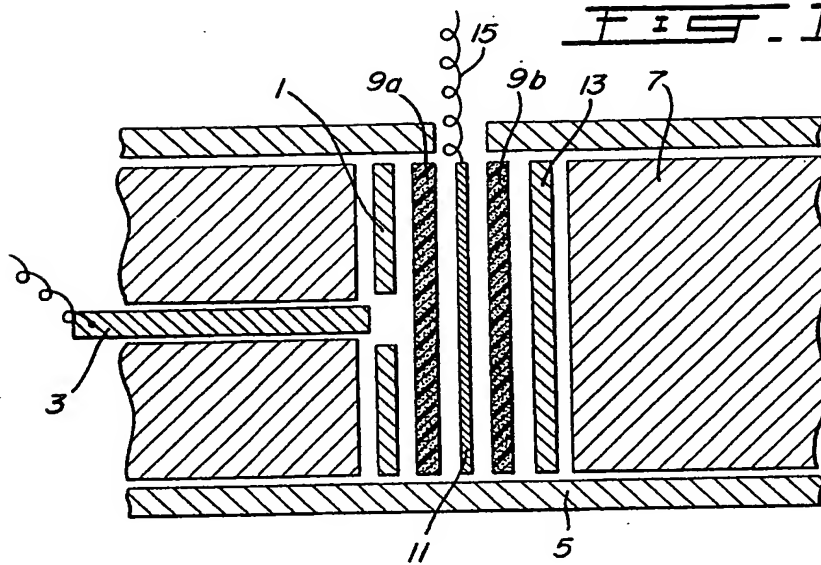


FIG. 2

PATENT AGENTS

*Swaney, Mitchell, Houle,
Maroux & Sher.*

1222543

4.2

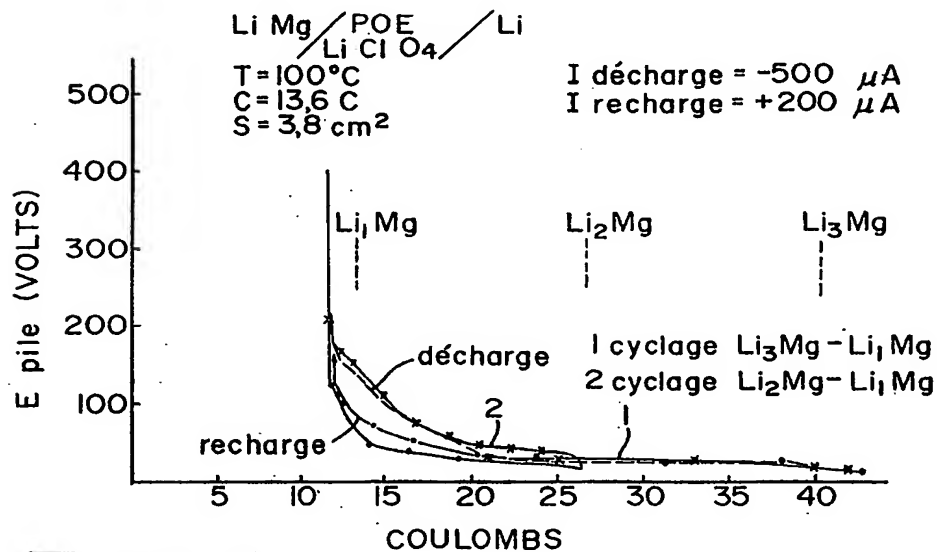
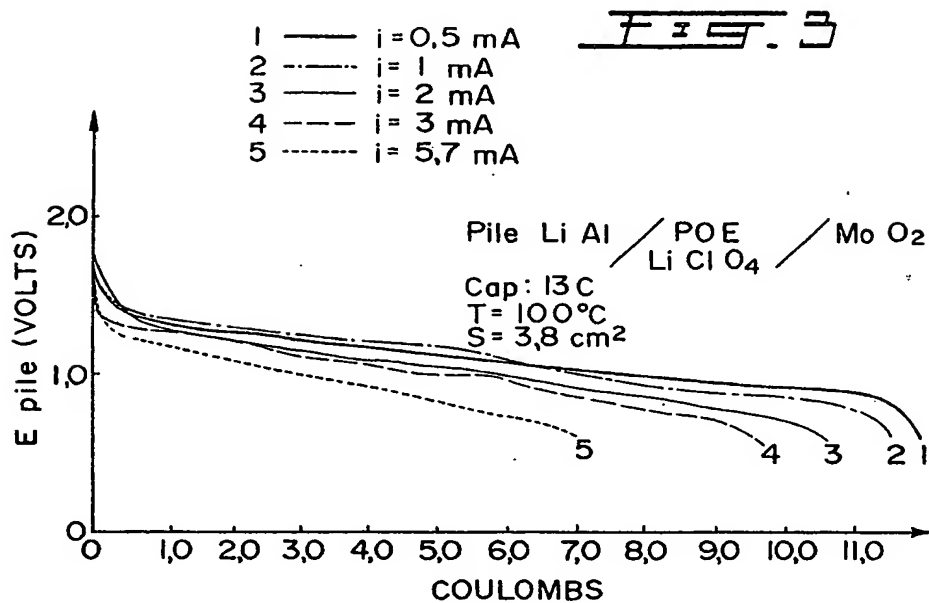
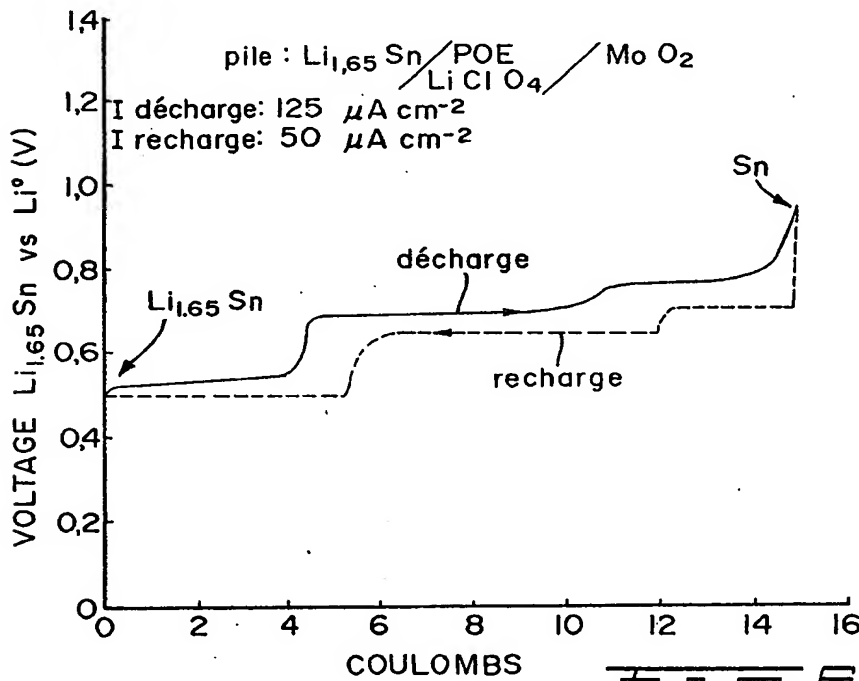
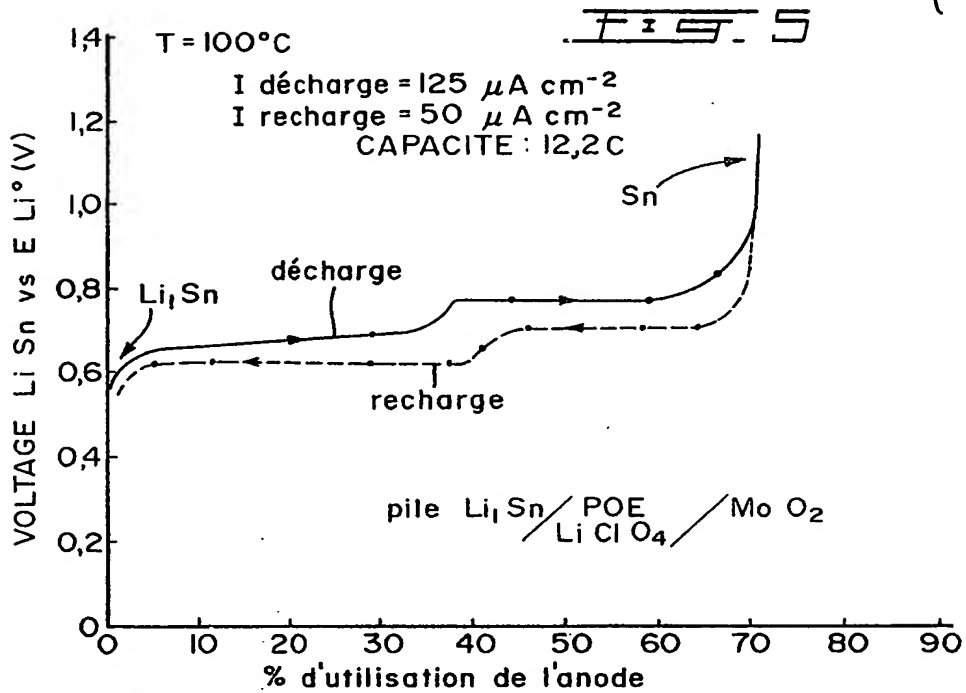


FIG. 4

PATENT AGENTS

Swaney, Mitchell, Houle,
 Marcoux & Sher.

4-3



PATENT AGENTS

*Swaney, Mitchell, Houle,
 Marcoux & Sher.*

A

PATENT AGENTS

44
Swaney, Mitchell, Houle,
Marcom & Sher.

Fig. 7

